

DOCKET NO.: 255733US0XPCT

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

IN RE APPLICATION OF: Iwao AKIBA et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HEREWITH

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/ JP03/00210

INTERNATIONAL FILING DATE: January 14, 2003

FOR: METHOD FOR PRODUCING SULFIDE GLASS OR SULFIDE GLASS CERAMIC  
CAPABLE OF CONDUCTING LITHIUM ION, AND WHOLE SOLID TYPE CELL USING SAID  
GLASS CERAMIC

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119  
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**

Commissioner for Patents  
Alexandria, Virginia 22313

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that  
the applicant claims as priority:

<b><u>COUNTRY</u></b>	<b><u>APPLICATION NO</u></b>	<b><u>DAY/MONTH/YEAR</u></b>
Japan	2002-005855	15 January 2002

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the  
International Bureau in PCT Application No. PCT/ JP03/00210.

Respectfully submitted,  
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon  
Attorney of Record  
Registration No. 24,618  
Surinder Sachar  
Registration No. 34,423

Customer Number

**22850**

(703) 413-3000  
Fax No. (703) 413-2220  
(OSMMN 08/03)

## 日 本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE

14.01.03  
REC'D 07 MAR 2003

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されてPCT  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 1月15日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-005855

[ST.10/C]:

[JP2002-005855]

出 願 人

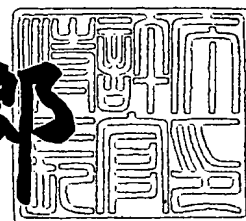
Applicant(s):

出光石油化学株式会社  
辰巳 砂 昌弘PRIORITY  
DOCUMENTSUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 2月18日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2003-3008108

【書類名】 特許願

【整理番号】 IP15601

【提出日】 平成14年 1月15日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01B 1/10

【発明の名称】 リチウムイオン伝導性硫化物ガラス及びガラスセラミックスの製造方法並びに該ガラスセラミックスを用いた全固体型電池

【請求項の数】 8

【発明者】

    【住所又は居所】 山口県徳山市新宮町1番1号

    【氏名】 秋葉 巖

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府堺市大美野128-16

    【氏名】 辰巳砂 昌弘

【特許出願人】

    【識別番号】 000183657

    【氏名又は名称】 出光石油化学株式会社

【特許出願人】

    【識別番号】 399017692

    【氏名又は名称】 辰巳砂 昌弘

【代理人】

    【識別番号】 100078732

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 大谷 保

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 003171

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0000936

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 リチウムイオン伝導性硫化物ガラス及びガラスセラミックスの製造方法並びに該ガラスセラミックスを用いた全固体型電池

【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムイオン伝導性硫化物ガラス及びガラスセラミックスを製造するにあたり、前記リチウムイオン伝導性硫化物ガラス及びガラスセラミックスを構成する金属リチウム、単体硫黄及び単体リンを原料として、メカニカルミリングによりガラス及びガラスセラミックス化させることを特徴とする、リチウムイオン伝導性硫化物ガラス及びガラスセラミックスの製造方法。

【請求項2】 前記単体元素として、更に、金属ゲルマニウム、金属アルミニウム、金属鉄、金属亜鉛、単体ケイ素及び単体ホウ素から選ばれる一種以上の元素を含むことを特徴とする請求項1に記載のリチウムイオン伝導性硫化物ガラス及びガラスセラミックスの製造方法。

【請求項3】 前記金属リチウムの一部又は全部を硫化リチウムで置換することを特徴とする請求項1に記載のリチウムイオン伝導性硫化物ガラス及びガラスセラミックスの製造方法。

【請求項4】 前記メカニカルミリングによりガラス化したリチウムイオン伝導性硫化物ガラスを、ガラス転移温度以上で焼成することを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のリチウムイオン伝導性硫化物ガラスセラミックスの製造方法。

【請求項5】 150℃以上で焼成することを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のリチウムイオン伝導性硫化物ガラスセラミックスの製造方法。

【請求項6】 前記焼成を真空下又は不活性ガス存在下で行なうことを特徴とする請求項4～5のいずれかに記載のリチウムイオン伝導性硫化物ガラスセラミックスの製造方法。

【請求項7】 前記硫化物ガラス及びガラスセラミックスの分解電圧が、少なくとも3V以上であることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載のリチウムイオン伝導性硫化物ガラス及びガラスセラミックスの製造方法。

【請求項8】 請求項1～7のいずれかに記載の方法で製造されたリチウム

イオン伝導性硫化物ガラス及びガラスセラミックスを固体電解質として用いることを特徴とする全固体型電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、リチウムイオン伝導性硫化物ガラス及びガラス及びガラスセラミックスの製造方法及び該ガラス及びガラスセラミックスを固体電解質として使用する全固体型電池に関するものである。

【0002】

【従来技術】

リチウムイオン伝導性硫化物ガラス及びガラスセラミックスが、全固体型リチウム二次電池の電解質として利用可能であることが公知である。このような硫化物ガラス及びガラスセラミックスはガラス形成剤である $\text{SiS}_2$ 、五硫化リン( $\text{P}_2\text{S}_5$ )及び $\text{B}_2\text{S}_3$ 等と、ガラス修飾剤である硫化リチウム( $\text{Li}_2\text{S}$ )を混合し加熱溶融した後、急冷することによって得られる(特開平9-283156号公報)。

又、本発明者等は、このような硫化物ガラス及びガラスセラミックスが硫化物結晶を室温でメカニカルミリングすることにより得られることを開示している(特開平11-134937号公報)。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、これらの方法では、ガラス形成剤である $\text{SiS}_2$ 、五硫化リン及び $\text{B}_2\text{S}_3$ 等とガラス修飾剤である硫化リチウムを用いているが、これらの硫化物の殆んどは工業的に生産されていない。

特開平9-283156号公報には、硫化リチウムの製造法として、 $\text{LiOH}$ と硫化水素を $130^\circ\text{C} \sim 445^\circ\text{C}$ の高温で反応させる方法及び $\text{SiS}_2$ の製造法として、ケイ素粉末を溶融硫黄に添加、攪拌して硫黄中に分散させ、このケイ素粉末が分散した硫黄を減圧した反応器内で加熱する方法が提案されている。

しかしながら、いずれの方法も原料及び生成物の取扱い並びに反応操作が煩雑

で、工業的生産方法としては適しているとは言いがたい。

又、五硫化リンは硫黄を反応器中で加熱溶融させ、黄リンを徐々に加えた後、蒸留、冷却粉碎することにより、工業的に生産されているが、生成物が四硫化リン ( $P_4S_3$ ) と五硫化リンの混合物であること、更に五硫化リンが空気中の水分を吸って、硫化水素を発生し取扱いが煩雑で且つ危険である等の問題がある。

本発明者等は、より入手が容易で且つ安価な原料を出発物質とするリチウムイオン伝導性硫化物ガラス及びガラスセラミックスの製造法について検討を行ってきた。

特開平11-134937号公報では、金属リチウム (Li) 又は硫化リチウムと単体ケイ素 (Si) 及び単体硫黄 (S) を出発原料として、メカニカルミリングを行うことによりリチウムイオン伝導性ガラスが得られることを開示した。

しかしながら、この硫化物ガラスは硫化リチウムと  $SiS_2$  を原料とした場合に比べ、メカニカルミリングの時間が長くなり、得られる硫化物ガラスの電気伝導度も低いという問題点がある。

本発明者らは、より電気伝導度の高い硫化物ガラス及びガラスセラミックスの製造を目的に検討を続け、硫化リチウム及び五硫化リンを主成分とした硫化物ガラス及びガラスセラミックスが高いリチウムイオン伝導性を示すことを見出した (特開2001-250580号公報)。

又、硫化リチウムと五硫化リンをメカニカルミリングすることにより得られる硫化物を、ガラス転移温度以上で焼成処理することにより、室温での電気伝導度が向上することも見出した (Chemistry Letters 2001)。

更に、より入手可能な原料として、単体リン (P) と単体硫黄をメカニカルミリングしたものに、金属リチウムを加え、更にメカニカルミリングすることによって、室温での電気伝導度が  $10^{-5} S/cm$  オーダーの硫化物ガラスが得られることも見出した (辰巳砂ら: 日本化学会2001年春季大会講演要旨集2E341)。

【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、更に簡便且つ入手が容易な製造法について検討を行い、鋭意研究を重ねた結果、金属リチウム又は硫化リチウムと単体硫黄及び単体リンを原料にして、メカニカルミリングにより得られる硫化物が、硫化リチウムと五硫化リンを原料とし、メカニカルミリングにより得られる硫化物セラミックスと同等の性能を有することを見出し、本発明を完成するに至った。

更に、本発明で得られる硫化物は、硫化リチウムと五硫化リンを原料とした硫化物と同様に、ガラス転移温度以上で一旦焼成処理を行うことにより、室温での電気伝導度が  $10^{-4} \text{ S/cm}$  以上に向の上することも見出した。

即ち、本発明は、①リチウムイオン伝導性硫化物ガラス及びガラスセラミックスを製造するにあたり、前記リチウムイオン伝導性硫化物ガラスを構成する金属リチウム、単体硫黄及び単体リンを原料として、メカニカルミリングによりガラス化させることを特徴とする、リチウムイオン伝導性硫化物ガラス及びガラスセラミックスの製造方法、②前記単体元素として、更に、金属ゲルマニウム、金属アルミニウム、金属鉄、金属亜鉛、単体ケイ素及び単体ホウ素から選ばれる一種以上の元素を含むことを特徴とする上記①に記載のリチウムイオン伝導性硫化物ガラス及びガラスセラミックスの製造方法、③前記金属リチウムの一部又は全部を硫化リチウムで置換することを特徴とする上記①に記載のリチウムイオン伝導性硫化物ガラス及びガラスセラミックスの製造方法、④前記メカニカルミリングによりガラス化したリチウムイオン伝導性硫化物ガラスを、ガラス転移温度以上で焼成することを特徴とする上記①～③のいずれかに記載のリチウムイオン伝導性硫化物ガラスセラミックスの製造方法、⑤  $150^\circ\text{C}$  以上で焼成することを特徴とする上記①～④のいずれかに記載のリチウムイオン伝導性硫化物ガラスセラミックスの製造方法、⑥前記焼成を真空下又は不活性ガス存在下で行なうことを特徴とする上記④～⑤のいずれかに記載のリチウムイオン伝導性硫化物ガラスセラミックスの製造方法、⑦前記硫化物ガラス及びガラスセラミックスの分解電圧が、少なくとも  $3 \text{ V}$  以上であることを特徴とする上記①～⑥のいずれかに記載のリチウムイオン伝導性硫化物ガラス及びガラスセラミックスの製造方法及び⑧上記①～⑦のいずれかに記載の方法で製造されたりチウムイオン伝導性硫化物ガラス及びガラスセラミックスを固体電解質として用いることを特徴とする全固体電池



に関するものである。

【0005】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明について詳細に説明する。

単体元素としては、金属リチウム、単体硫黄及び単体リンを原料として用いることができる。金属リチウム、単体硫黄及び単体リンは工業的に生産され、販売されているものであれば、特に限定なく使用することができる。

更に、単体硫黄は、製油所等で生産される溶融硫黄をそのまま使用することもできる。

又、金属リチウムの一部又は全部を、硫化リチウムで置き換えることができる。

硫化リチウムの製造法は特に限定されず、工業的に入手できるものであれば良い。

金属リチウム、単体硫黄及び単体リンの混合割合は特に限定されないが、モル比で単体リン1に対して、金属リチウムが1.5～9.5、単体硫黄が3～7.5が特に好ましい。

金属リチウムの代わりに硫化リチウムを用いる場合の混合割合も特に限定されないが、モル比で硫化リチウム1に対して、単体硫黄が0.5～3.5、単体リンが0.2～1.5が特に好ましい。

更に、金属ゲルマニウム(Ge)、金属アルミニウム(Al)、金属鉄(Fe)、金属亜鉛(Zn)、単体ケイ素(Si)及び単体ホウ素(B)も単体硫黄とメカニカルミリングによって、非晶質又は結晶性の硫化物を生成する(辰巳砂ら：日本化学会2001年春季大会講演要旨集2E341)ため、上記リチウムイオン伝導性硫化物セラミックスの原料の一部をこれらと置換することができる。

【0006】

本発明では、原料をガラス及びセラミックス化するために、メカニカルミリングを用いる。

メカニカルミリングによれば、室温付近でガラスを合成できるため、原料の熱分解が起らず、仕込み組成のガラスを得ることができるという利点がある。

又、メカニカルミリングでは、ガラス及びガラスセラミックスの合成と同時に、ガラス及びガラスセラミックスを微粉末化できるという利点もある。

本発明の方法では、イオン伝導性硫化物ガラス及びセラミックスを微粉末化するに際し、改めて粉砕することや、切削する必要がない。かかる微粉末化ガラス及びセラミックスは、例えば、直接又はペレット状に加圧成形したものを全固体型電池に組み込み、固体電解質として用いることができる。

本発明の方法によれば、電池用固体電解質としてのイオン伝導性硫化物ガラスセラミックスの製造工程を簡略化することができ、コストダウンも図れる。

更に、メカニカルミリングによれば、微粉末で均一な粒子サイズを有するイオン伝導性硫化物ガラスセラミックスを生成できる。

このようなガラスセラミックスを、固体電解質として用いれば、正極及び負極との接触界面の増大と密着性を向上できる。

反応は不活性ガス（窒素ガス、アルゴンガス等）雰囲気下で行う。

メカニカルミリングは種々の形式を用いることができるが、遊星型ボールミルを使用するのが特に好ましい。

遊星型ボールミルは、ポットが自転回転しながら、台盤が公転回転し、非常に高い衝撃エネルギーを効率良く発生させることができる。

メカニカルミリングの回転速度及び回転時間は特に限定されないが、回転速度が速いほど、硫化物ガラスの生成速度は速くなり、回転時間が長いほど硫化物セラミックスへの原料の転化率は高くなる。

メカニカルミリングにより得られた硫化物ガラスをガラス転移温度以上、好ましくは150～500℃で焼成することにより、室温（25℃）での電気伝導度が向上する。

焼成処理を行う硫化物ガラスセラミックスの形状は特に限定されないが、粉末状のままでも良いし、ペレット状に加圧成形したものでも良い。

焼成処理は不活性ガス（窒素ガス、アルゴンガス等）存在下又は真空下で行うのが好ましい。

焼成処理時の昇温速度、降温速度並びに焼成時間は特に限定されない。

【0007】

## 【実施例】

次に、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

## 実施例 1

原料として硫化リチウム結晶、単体硫黄及び単体リンを用いた。これらの粉末を窒素を充填したドライボックス中で、モル比  $1/1.25/0.5$  の割合で秤量し、遊星型ボールミルで用いるアルミナ製のポットにアルミナ製のボールとともに投入した。

ポットを窒素ガスを充填した状態で完全密閉した。このポットを遊星型ボールミル機に取り付け、初期は原料を十分混合する目的で数分間、低速回転（回転速度： $85\text{ rpm}$ ）でミリングを行った。その後、徐々に回転数を増大させていき、 $370\text{ rpm}$  で 20 時間メカニカルミリングを行った。

得られた粉末試料の X 線回折を行った結果、硫化リチウム ( $\text{Li}_2\text{S}$ ) 及び単体硫黄 ( $\text{S}$ ) のピークは完全に消失し、ガラス化が完全に進行していることが確認された。

この粉末試料を不活性ガス（窒素）雰囲気下で  $3700\text{ Kg/cm}^2$  の加圧下でペレット状に成形後、電極としてカーボンペーストを塗布し、交流二端子法により電気伝導度の測定を行ったところ、室温 ( $25^\circ\text{C}$ ) での電気伝導度は  $2.3 \times 10^{-5}\text{ S/cm}$  であった。

【0008】

## 実施例 2

原料として金属リチウムと単体硫黄及び単体リンを用いた。金属リチウムの小片、単体硫黄及び単体リンの粉末を窒素ガスを充填したドライボックス中で、モル比  $4/4.5/1$  の割合で秤量した。その後、実施例 1 と同様の方法でメカニカルミリングを行った。

金属リチウム片を用いるため、初期の段階は実施例 1 よりも回転速度を遅くし、徐々に高速回転へと変化させ、 $370\text{ rpm}$  で 40 時間メカニカルミリングを行った。

得られた粉末試料の X 線回折を行った結果、単体硫黄 ( $\text{S}$ ) のピークは完全に

消失し、ガラス化が完全に進行していることが確認された。

この粉末試料をペレット状に加圧成形し、実施例1と同じ方法で電気伝導度の測定を行ったところ、室温（25℃）での電気伝導度は $1.2 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ であった。

即ち、入手が容易なりチウムイオン伝導性硫化物ガラス及びガラスセラミックスを構成する単位元素（Li，S及びP）を出発原料として、リチウムイオン伝導性硫化物ガラス及びガラスセラミックスが得られることが判明した。

#### 【0009】

##### 実施例3

実施例1で得られた粉末試料を不活性ガス（窒素）存在下、230℃で焼成処理を行った。

冷却後、実施例1と同じ方法で電気伝導度の測定を行ったところ、室温（25℃）での電気伝導度は $4.1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ に向上した。

焼成処理前後の粉末試料のX線回折パターンを図1に示す。

焼成処理を行うことで、 $\text{Li}_7\text{PS}_6$ や $\text{Li}_3\text{PS}_4$ 等の硫化物結晶が生成していることが確認された。

#### 【0010】

##### 実施例4

実施例3で得られたペレット状の硫化物ガラスセラミックスを固体電解質に用いて全固体型リチウム二次電池を作製した。

正極として4Vを越える電位を示すコバルト酸リチウム、負極にはインジウム金属を使用した。電流密度 $50 \mu\text{A/cm}^2$ で、定電流放電測定を行ったところ、充放電が可能であった。

又、充放電効率も100%であり、優れたサイクル特性を示すことが判明した。

#### 【0011】

##### 比較例1

原料として硫化リチウム結晶、単体硫黄及び単体ケイ素を用いた。これらの粉末を窒素ガスを充填したドライボックス中で、モル比1/1.33/0.67の

割合で秤量し、遊星型ボールミルで用いるアルミナ製のポットに投入した。

ポットを窒素ガスを充填した状態で完全密閉し、実施例1と同じ方法で50時間メカニカルミリングを行った。

得られた粉末試料のX線回折を行った結果、硫化リチウム ( $\text{Li}_2\text{S}$ )、単体硫黄 ( $\text{S}$ ) 及び単体ケイ素 ( $\text{Si}$ ) のピークが検出された。

この粉末試料をペレット状に加圧成形し、電極としてカーボンペーストを塗布し、実施例1と同じ方法で電気伝導度の測定を行ったところ、室温 ( $25^\circ\text{C}$ ) で電気伝導度は  $3.2 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$  と非常に低い値であった。

この理由は、この系の反応が非常に遅く、反応が完結していないことに起因すると考えられる。

#### 【0012】

#### 比較例2

原料として金属リチウム、単体硫黄及び単体ケイ素を用いた。金属リチウムの小片、単体硫黄及び単体ケイ素の粉末を窒素ガスを充填したドライボックス中で、所定のモル比に秤量した。その後、実施例1と同様の方法でメカニカルミリングを行った。

金属リチウム片を用いるため、初期の段階は回転速度を実施例1に比べて遅くし、徐々に高速回転へと変化させた。

得られた粉末試料のX線回折を行った結果、単体硫黄 ( $\text{S}$ ) のピークが検出され、ガラス化が非常に遅いことが判明した。

#### 【0013】

#### 【発明の効果】

本発明によれば、入手が容易で且つ安価な原料を出発物質として、簡便な方法で室温での電気伝導度の高いリチウムイオン伝導性硫化物ガラス及びセラミックスを製造することができる。

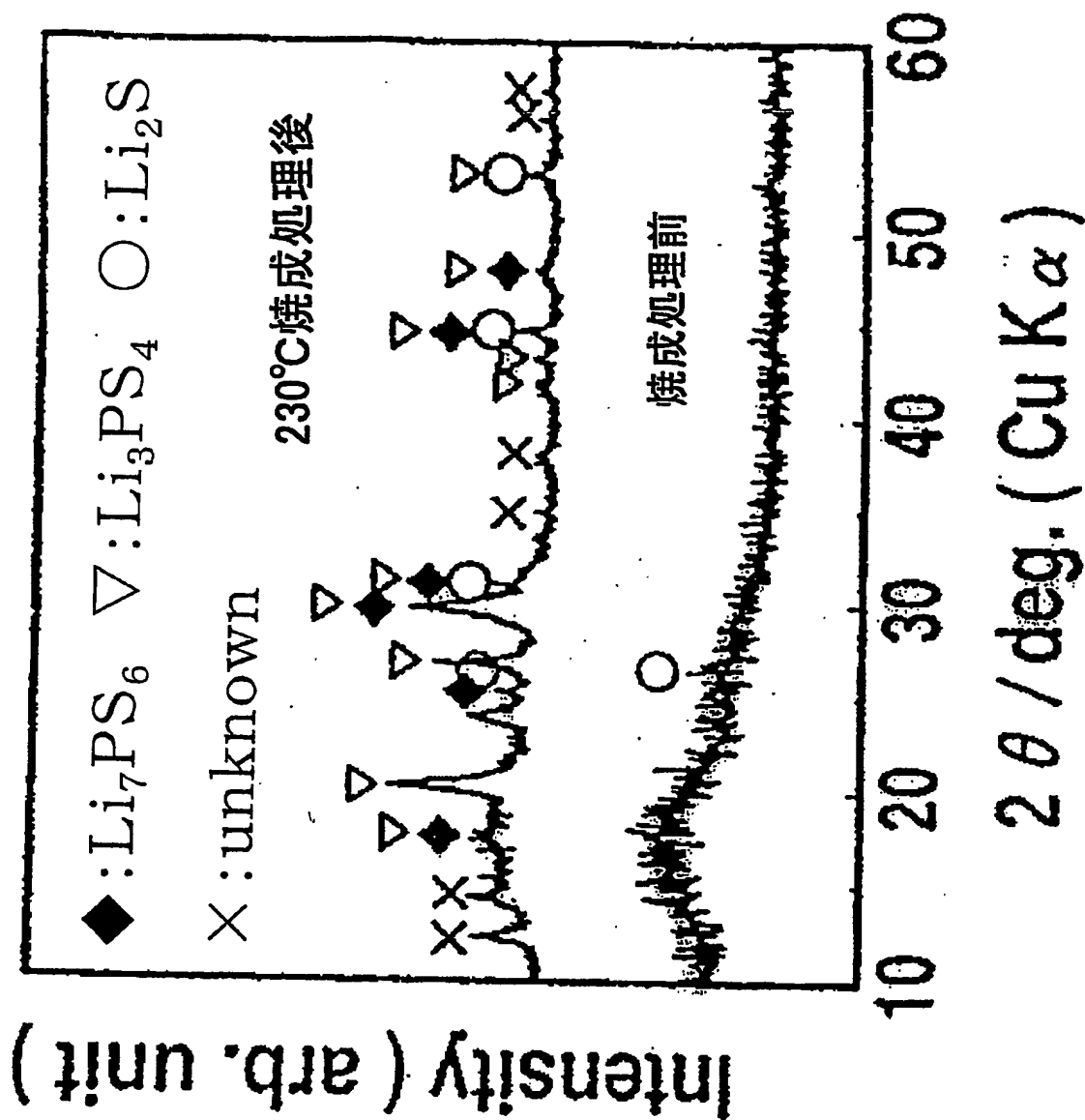
#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 焼成処理前後の粉末試料のX線回折パターンを示す図である。

【書類名】

図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 入手が容易で且つ安価な原料から、簡便な方法により、室温での電気伝導度の高いリチウムイオン伝導性硫化物ガラス及びガラスセラミックスを製造すること。

【解決手段】 リチウムイオン伝導性硫化物ガラス及びガラスセラミックスを製造するにあたり、前記リチウムイオン伝導性硫化物ガラス及びガラスセラミックスを構成する金属リチウム、単体硫黄及び単体リンを原料として、メカニカルミリングによりガラス及びガラスセラミックス化させてリチウムイオン伝導性硫化物ガラス及びガラスセラミックスを製造すること。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000183657]

1. 変更年月日	2000年 6月30日
[変更理由]	住所変更
住 所	東京都墨田区横網一丁目6番1号
氏 名	出光石油化学株式会社



出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [399017692]

1. 変更年月日	1999年 3月10日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府堺市大美野128-16
氏 名	辰巳砂 昌弘